

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-138231

(43)Date of publication of application : 14.05.2002

(51)Int.Cl. C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00
C09D 11/16

(21)Application number : 2000-336214

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.2000

(72)Inventor : MAEDA SATOSHI

(54) AQUEOUS INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous ink composition for ink jet recording which has a long life, is a dispersion-type ink excellent in light resistance and record quality, is free from troubles due to microorganisms (e.g. mildew) proliferation, and is excellent in dispersion stability.

SOLUTION: This aqueous ink composition is prepared by finely dispersing a water-insoluble colorant and a finely particulate resin composition in an aqueous medium, the resin composition comprising an oil-soluble antibacterial antimildew agent and a water-insoluble polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.10.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-138231

(P2002-138231A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)	
C 0 9 D	11/00	C 0 9 D	11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	B 4 1 M	5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M	5/00	C 0 9 D	11/16	4 J 0 3 9
C 0 9 D	11/16	B 4 1 J	3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-336214 (P2000-336214)

(22) 出願日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 前田 郷司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

Fターム (参考) 2C056 EA21 FC02

2H086 BA53 BA55 BA59 BA60

4J039 AB02 AD01 AD02 AD04 AD09

AD10 AD14 AE04 AE06 BC55

BE01 BE02 BE12 BE19 CA06

EA29 EA35 EA41 GA24 GA26

GA27 GA28

(54) 【発明の名称】 水性インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐光性や印字品位に優れる分散型インクであって、黴などの微生物繁殖によるトラブルを生じず、且つ、分散安定性の優れた長寿命のインクジェット記録用インクを提供すること。

【解決手段】 水不溶性色材及び微粒子状樹脂組成物を水系媒体に微分散してなる水性インク組成物であって、前記微粒子状樹脂組成物が油溶性防菌防黴剤及び水不溶性高分子からなる水性インク組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水不溶性色材及び微粒子状樹脂組成物を水系媒体に微分散してなる水性インク組成物であって、前記微粒子状樹脂組成物が油性防菌防黴剤及び水不溶性高分子からなることを特徴とする水性インク組成物。

【請求項 2】 前記水不溶性色材が、顔料であることを特徴とする請求項 1 に記載の水性インク組成物

【請求項 3】 前記水不溶性高分子が、イオン性基を 20～2000m当量/1000g の範囲にて含有する共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性インク組成物

【請求項 4】 前記共重合ポリエステル樹脂が、主として芳香族多価カルボン酸と、主として脂肪族多価アルコールから得られる共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 3 に記載の水性インク組成物。

【請求項 5】 前記共重合ポリエステル樹脂が、主として脂環族多価カルボン酸と、脂肪族多価アルコールおよび脂環族多価アルコールから得られる共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 3 に記載の水性インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録、筆記用具等に好適に用いられる防菌防黴性に優れた樹脂微粒子型の水性インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は近年、デジタルデータによるプリント分野で広く用いられている。一般に、インクジェットプリンタ用のインクとしては、例えば特開昭 57-174359 に例示されるような、水性染料インクが用いられている。かかる水性染料インクは再溶解性を有するためにノズル部での目詰まり回避が比較的容易である。しかしながら、記録紙上でのドットの太りや紙繊維に沿ったヒゲ状画像ノイズの発生、また記録画像の耐水性欠如等の種々問題点を抱えている。

【0003】前記問題点を解決するために、本発明者らは、特開平 6-340835 において、着色樹脂組成物の微粒子が水系媒体中に微分散してなる水性インク組成物を提案した。該提案によれば、普通紙記録においても、滲みのない鮮明な印字が可能であり、かつ耐水性に優れた画像を形成することができる。しかしながら、該提案のインクには、しばしばカビ等の微生物が発生し、インク物性が変化して印字特性に悪影響が出る場合があった。

【0004】また近年ではカーボンブラックや顔料を色材に用いた分散型インクが提案されてきている。かかる分散型インクは、画像耐水性や耐光堅牢度は改善されているが、同様にカビ等の微生物発生に伴う問題点は解決されていない。

【0005】一方、カビを抑制するために水性染料イン

クに防黴剤等の添加物を含ませることは、一般に広く行われている。例えば特開平 5-78609 には、4-クロルー 3-メチルフェノール及び/又は 4-クロルー 2-メチルフェノールを含有するインク組成物、特開昭 52-12008 には、デヒドロ酢酸ナトリウムを含有するインク組成物、特開昭 57-174359 には、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム塩を含有するインク組成物が提案されており、それぞれ黴の発生が抑制されることが示されている。

【0006】しかし、これらに開示されている例は、いずれも一般的な水溶性染料を用いたインクジェット記録用インクに水溶性の防菌防黴剤を添加したものである。かような水溶性の防菌防黴剤はイオンのに解離しその効果を発現するものであるが、本発明の如き分散系インクの場合には、微妙なイオンのバランスによりその成分を分散させているため、これらの水溶性防菌防黴剤はインクの品質安定性に影響を与え、また水相とは別の相を形成して存在する水不溶性色材や水不溶性高分子を対象として発生する微生物や黴に対してはその防菌防黴効果が小さい等の問題がある。

【0007】このように、本発明では、従来から用いられてきた水性染料インクの問題点、すなわち、耐水性、ニジミによる印字品位の低下、あるいは耐光性等の問題を解決するために開発されてきた分散系インクを主題として扱っており、かかる分散系インクに対して有効な防菌防黴剤は未だ得られていないのが現状である。

【0008】一般に、有機物を含む水系組成物は、そのほとんどが微生物による汚染を受ける可能性がある。特に顔料、ないしは着色樹脂微粒子分散型の水系インク組成物においては、微生物、黴等の発生により、乳化分散系の破壊、凝集、クリーミング、悪臭の発生、変色、粘度の変化、pH の変化等の悪影響を受け易く、微生物発生に伴う上記の如き問題は商品価値を落とすだけでなく、インクジェットプリンタのように、精密な記録メカニズムを有する機器においては、ヘッドの目詰まりなど致命傷に発展することさえある重要な問題である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、かかる現状に鑑み、かかる分散系インクにおいても、カビなどの微生物繁殖に伴うトラブルを生じず、かつ分散安定性の優れた長寿命のインクジェット記録用インクを得ることを目的に、水系インクではあるが油性の防菌防黴剤の適用に関して鋭意検討した結果、特定の油性防菌防黴剤を単独に分散させるのではなく、例えば共重合ポリエステル樹脂等の高分子樹脂と共に微粒子状樹脂組成物として分散させることにより、色材の分散系に悪い影響を与えることなく、油性防菌防黴剤を水系インクの系内に分散して存在させることが可能となることを見出した。

【0010】さらに、驚いたことに、上記のような微粒

子状樹脂組成物として水系インク内に分散して存在する油溶性防菌防黴剤が、水系媒体中に発生する菌や黴を極めて効果的に抑制することを見出した。

【0011】また、これまで、水溶性防菌防黴剤を用いたインクで印刷したプリント物の場合、その防菌防黴性が水に暴露されることにより低下するなどの問題を生じていたが、本発明の分散系インクによればプリント物の防菌防黴性も長期間にわたって保持されることが見出された。

【0012】本発明者らは、かかる知見に基づいて更に検討を重ね、本発明を完成するに至ったものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、水不溶性色材及び微粒子状樹脂組成物を水系媒体に微分散してなる水性インク組成物であって、前記微粒子状樹脂組成物が油溶性防菌防黴剤及び水不溶性高分子からなることを特徴とする水性インク組成物を提供するものである。

【0014】本発明の水系インク組成物の好ましい実施態様は、前記水不溶性色材が顔料である。

【0015】本発明の水系インク組成物の好ましい実施態様は、前記水不溶性高分子が、イオン性を20～2000m当量/1000gの範囲にて含有する共重合ポリエステル樹脂である。

【0016】本発明の水系インク組成物の好ましい実施態様は、前記共重合ポリエステル樹脂が、主として芳香族多価カルボン酸と、主として脂肪族多価アルコールから得られる共重合ポリエステル樹脂である。

【0017】本発明の水系インク組成物の好ましい実施態様は、前記共重合ポリエステル樹脂が、主として脂環族多価カルボン酸と、脂肪族多価アルコールおよび脂環族多価アルコールから得られる共重合ポリエステル樹脂である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の水性インク組成物に用いられる水不溶性色材は特に限定されるものではないが、例えば顔料、ヴァット染料、油溶性染料、分散染料、一部の建浴染料などを用いることができ、特に顔料は耐光性に優れ、また発色も良好、かつ広い色範囲からの選択が可能のため好適に用いられる。

【0019】上記顔料としては、例えば、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラゾロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダンスレン、チオインジゴマルーンなどの建染染料から誘導される顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系顔料、イソインドリノンエロー、イ

ソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系顔料、ナフトール系顔料、キノフタロン系顔料、ジアンスラキノニルレッド、カーボンブラック等が好適に用いられる。

【0020】これらのうち、耐光性の観点から、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ナフトール系顔料、キノフタロン系顔料およびカーボンブラックはより好適に用いられる。なお、場合によっては異なる二種類以上の顔料を併用してもよい。

【0021】顔料をカラーインデックス(C.I.)ナンバーで示すと、C.I.ピグメントエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、168、C.I.ピグメントオレンジ13、16、36、43、51、55、59、61、C.I.ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、184、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、C.I.ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:4、15:6、22、60、64、C.I.ピグメントグリーン7、36、C.I.ピグメントブラウン23、25、26、C.I.ピグメントブラック7等を例示できる。

【0022】上記ヴァット染料は還元する事により水に可溶化し、酸価により不溶化する染料の総称であり、本発明においてはその主旨から明かなように、ヴァット染料の酸価形を意味する。具体的にはインジゴ、チオインジゴ、等の他、インダンスレン、ピオランスレン等の芳香族多環縮合型のスレン染料を例示することができる。

【0023】上記油溶性染料、分散染料、建浴染料は、カラーインデックスにおいて「Solvent Dye」、「Disperse Dye」、「Vat Dye」に分類されるものである。化学構造的には、アントラキノ系染料、アゾ系染料、ジスアゾ系染料、トリアゾ系染料、フタロシアニン系染料、インジゴ系染料、メチン系染料、ニトロ系染料、キノフタロン系染料、キノリン系染料、シアノメチン系染料、トリフェニルメタン系染料、キサンテン系染料等が挙げられる。

【0024】上記油溶性染料としては、例えばC. I. Solvent Yellow 96、162、C. I. Solvent Red 49、C. I. Solvent Blue 25、35、38、64、70、C. I. Solvent Black 3等が挙げられる。

【0025】上記分散染料としては、例えばC. I. Disperse Yellow 33、42、54、64、198、C. I. Disperse Red 6

0、92、C. I. Disperse Violet 26、35、38、C. I. Disperse Blue 56、60、87から選択される少なくとも1種の染料が好ましく用いられる。

【0026】なお、これらの油性染料及び分散染料は、特に対光堅牢度、昇華堅牢度、色相、彩度に優れるものであり、プロセスカラー用三原色として好ましいものである。他に色相の微調整のために公知の顔料を併用してもよい。

【0027】本発明の水性インク組成物に用いられる水不溶性色材の平均粒子径は、0.01~0.25 μ mの範囲であれば好ましく、0.01~0.15 μ mの範囲であればより好ましく、0.01~0.10 μ mの範囲であればさらに好ましく、0.01~0.07 μ mの範囲であれば特に好ましい。水不溶性色材の平均粒子径が0.25 μ mを超える場合には、自然沈降により色材砥分散媒体との分離が生ずる恐れがあり、0.01 μ m未満の場合には、インクの粘度が上昇し、インク吐出に悪影響する場合がある。

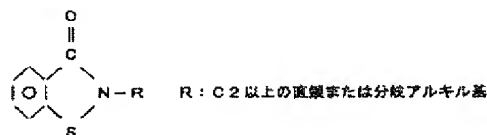
【0028】本発明の水性インク組成物に用いられる水不溶性色材の添加量は、水性インク組成物に対して3~40重量%の範囲が好ましく、5~35重量%の範囲であればより好ましく、7~25重量%の範囲であれば特に好ましい。配合量が3重量%未満の場合には、所望の記録濃度が得られないだけでなく、記録紙面でのニジミが大きくなり印字品位が低下し、配合量が40重量%を超える場合には、インク粘度が上昇し、インク吐出の障害になる場合がある。

【0029】本発明の水性インク組成物に用いられる油性抗菌防霉剤は、特に限定されるものではないが、いわゆるプラスチック用抗菌防霉剤等を用いることが可能で、具体的には下記の化合物1乃至化合物6等を好適に用いることができる。

【0030】

【化1】

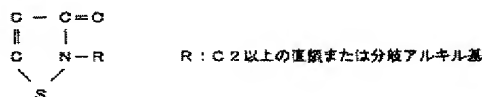
(化合物1)



【0031】

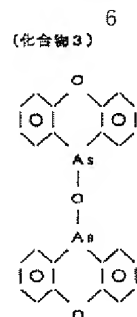
【化2】

(化合物2)



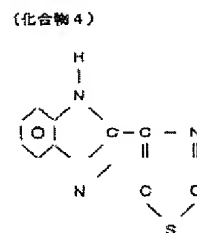
【0032】

【化3】



【0033】

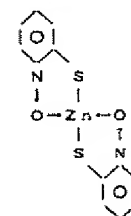
【化4】



【0034】

【化5】

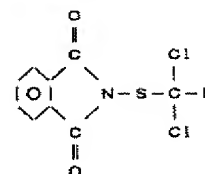
(化合物5)



【0035】

【化6】

(化合物6)



【0036】本発明において、これらの油性抗菌防霉剤は、下記に説明する水不溶性高分子に溶解又は混合分散し、一体化して、微粒子状樹脂組成物を形成してなる。かように微粒子状樹脂組成物として分散させることにより、色材の分散系に悪い影響を与えることなく、油性抗菌防霉剤を水系インクの系内に分散して存在させ、且つ、水系媒体中に発生する菌や霉を極めて効果的に抑制することができるからである。なお、本発明の分散系インクによればプリント物の抗菌防霉性も長期間にわたって保持される。

【0037】本発明の水性インク組成物に用いられる水不溶性高分子としては、熱可塑性、熱硬化性の合成高分子、セルロース等の天然高分子、またはその誘導体等を

用いることができるが、中でもスチレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、エチレン、塩化ビニル、フマル酸、マレイン酸など不飽和二重結合を有する単量体を重合して得られる、いわゆるビニル系、ないしスチレン／アクリル系樹脂、ならびに、共重合ポリエステル樹脂、ウレタン系樹脂等は好適に用いられる。

【0038】上記ビニル系樹脂、スチレン／アクリル系樹脂は、例えば乳化重合法、懸濁重合法により得られる。具体的には、単量体に前記油性防菌防黴剤を所定量溶解させ、その後に重合操作を行うことにより、油性防菌防黴剤を含有する樹脂の微粒子が容易に得られる。なお、乳化重合法においては0.01～10 μ m程度、懸濁重合法においては1～100 μ m程度の粒子径を有する樹脂粒子が得られる。また、重合に用いられる開始剤としては、乳化重合法の場合、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の一般の水溶性開始剤を、懸濁重合の場合には、過酸化ベンゾイル等の過酸化物系、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系の一般の油溶性開始剤が好適に用いられる。乳化重合に用いる界面活性剤、懸濁重合に用いる懸濁安定剤も公知一般の物を用いることができる。

【0039】上記共重合ポリエステル樹脂は多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮重合により得られる。

【0040】上記共重合ポリエステル樹脂に用いられる多価カルボン酸類としては、ジカルボン酸として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸、フェニレンジアクリル酸等の芳香族不飽和多価カルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、脂肪族不飽和多価カルボン酸、および、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等を、また多価カルボン酸としては他にトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の三価以上の多価カルボン酸等を例示できる。

【0041】上記共重合ポリエステル樹脂に用いられる多価アルコール類としては、脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等を例示できる。

【0042】上記脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリ

コール、2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエルスリトール等のトリオールおよびテトラオール類等を例示できる。

【0043】上記脂環族多価アルコール類としては、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびプロピレンオキシド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール等を例示できる。

【0044】上記芳香族多価アルコール類としては、パラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、1, 4-フェニレングリコールのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびプロピレンオキシド付加物等を例示できる。さらにポリエステルポリオールとして、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる、ラクトン系ポリエステルポリオール類等を例示することができる。

【0045】これらの他、ポリエステル高分子末端の極性基の一部を封鎖する目的にて単官能単量体がポリエステルに導入される場合がある。

【0046】上記単官能単量体としては、安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、n-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャールブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、オクタンカルボン酸、ラウリル酸、ステアリン酸、およびこれらの低級アルキルエステル、等のモノカルボン酸類、あるいは脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等のモノアルコールを用いることができる。

【0047】本発明では、かかる単量体の中から、主として芳香族多価カルボン酸と、主として脂肪族多価アルコールの組み合わせから得られる共重合ポリエステル樹脂の使用が好ましい。かかるポリエステル樹脂を用いることにより、耐光堅牢度の良好な画像を得ることができる。

【0048】また本発明では、主として脂環族多価カルボン酸と、脂肪族多価アルコールおよび脂環族多価アルコールからの組み合わせから得られる共重合ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。かかるポリエステル樹脂を用いることにより、非常に保存安定性の良いインク

を得ることができる。

【0049】なお、上記共重合ポリエステル樹脂のガラス転移温度は40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が特に好ましい。ガラス転位点が40℃より低い場合には、ノズル先端での目詰まりが発生しやすくなる傾向があり、好ましくない。

【0050】本発明の水溶性インク組成物に用いられる水不溶性樹脂は、水分散性の観点より、イオン性基を含有することが好ましい。

【0051】上記イオン性基は、特に限定されるものではなく、例えば、共重合ポリエステル樹脂に導入されるイオン性基としては、スルホン酸アルカリ金属塩基あるいはスルホン酸アンモニウム塩基、カルボン酸アルカリ金属塩基あるいはカルボン酸アンモニウム塩基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基もしくはそれらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等のアニオン性基、または第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基等が挙げられる。

【0052】上記イオン性基はイオン性基含有単量体を用いることにより導入できる。例えば、スルホン酸アルカリ金属塩基あるいはスルホン酸アンモニウム塩基をポリエステルに導入するためには、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸、メタスルホ安息香酸等、スルホン酸基を有するモノないし多価カルボン酸類のアルカリ金属塩、アンモニウム塩などをポリエステルに共重合すればよい。対イオンのカチオンとしてはLi、Na、K、等のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、1級ないし4級アルキルアンモニウムイオン、アルカノールアミン等との塩があげられる。

【0053】本発明の水溶性インク組成物に用いられる水不溶性高分子が含有するイオン性基の量は、水不溶性高分子に対して、20~2000m当量/1000gが必要であり、20~1000m当量/1000gであれば好ましく、50~500m当量/1000gであればより好ましく、50~200m当量/1000gであれば特に好ましい。

【0054】かかるイオン性基は例えば共重合ポリエステル樹脂等の水不溶性高分子の微粒子に分散安定性を付与する働きを有する。イオン性基の含有量が20m当量/1000g未満の場合には十分な水分散性が得られない場合があり、イオン性基の含有量が2000m当量/1000gを越える場合にはポリエステル樹脂が水溶化し、目的とする水分散体が得られない場合がある。

【0055】本発明ではポリエステル樹脂を水系媒体に微分散させることにより微粒子化することができる。微分散した状態とは一般にエマルジョンあるいはコロイダルディスパーションと称される状態を意味するものであ

る。イオン性基は水系媒体中において解離し、ポリエステル樹脂と水との界面に電気二重層を形成する。ポリエステル樹脂が微細なマイクロ粒子として水系内に存在する場合には電気二重層の働きによりマイクロ粒子間には静電的な反発力が生じ、マイクロ粒子が水系媒体内にて安定的に分散する。

【0056】本発明の水溶性インク組成物に用いられる水系媒体は、水を主成分とする分散媒体であれば、特に限定されるものではない。なお、水系媒体には、インクの特性改善を目的として、水溶性の各種添加剤を添加することができる。

【0057】上記添加剤としては、例えば、インクの保湿性の改善、インクの乾燥性の改善、インクの造膜性の改善等を目的として、各種水溶性有機化合物が添加される。

【0058】上記水溶性有機化合物としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチルセロソルブ、ターシャルブチルセルソルブ、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、2,2',2''-ニトリルトリエタノール、エチレンジアミン、アルキレングリコールモノエーテル等が挙げられる。かかる水溶性有機化合物は水系媒体の50%を越えない範囲にて適宜添加することができる。

【0059】中でも、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ニトリルトリエタノールが好ましい。なお、これらの添加量は、好ましくは0.5~20重量%、より好ましくは1~10重量%である。添加して用いるがさらに好ましい。添加量が20重量%を超えると、インク粘度が上がり、インクの吐出が困難になる場合があり、添加量が0.5重量%未満の場合には、所望する保湿効果が得られない場合がある。

【0060】また、上記添加剤として、本発明の水系媒体にはフッ素系、ないしはシリコン系やアセチレンジオール系の消泡剤等を添加することができる。さらに必要に応じて界面活性剤、比電導度調整剤、pH調整剤、可溶化剤等が併用、添加できる。

【0061】本発明の水溶性インク組成物に用いられる油性抗菌防霉剤と水不溶性高分子は、微粒子状樹脂組成物を形成してなることが必要である。

【0062】本発明において、上記微粒子状樹脂組成物の製法は特に限定されるものではなく、例えば、機械的あるいは、界面化学的な公知の分散手法を用いることができる。中でも、水不溶性高分子がイオン性基を有する場合には、水不溶性高分子は自己乳化性を有するので、転相自己乳化法による微粒子を作製方法が好適に用いられる。

【0063】以下、共重合ポリエステル樹脂を例にとり、転相自己乳化法による水分散体の製法について説明する。

【0064】ポリエステル樹脂の微粒子分散体は、イオン性基含有ポリエステル樹脂と水溶性溶剤とをあらかじめ混合後に水を加える方法、イオン性基含有ポリエステル樹脂と水溶性溶剤と水とを一括して混合加熱する方法等により得ることができる。またその際に界面活性剤等を併用することもできる。

【0065】ここで、水溶性溶剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ターシャルブチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を用いることができる。水溶性溶剤はイオン性基含有ポリエステル樹脂を水分散化した後に共沸等により除去することができるものが好ましい。

【0066】上記微粒子状樹脂組成物の粒子径は、イオン性基含有量、乳化の際の水不溶性高分子と水溶性溶剤との比、その他、回転数、温度等の乳化条件により制御することが可能である。

【0067】水不溶性高分子と水溶性溶剤を混合させる際に、油性防菌防黴剤を同時に混合することにより、油性防菌防黴剤と水不溶性高分子からなる微粒子状樹脂組成物が形成される。

【0068】本発明においては、例えば、所定量のカルボキシル基を有する共重合ポリエステル樹脂をまず重合し、該共重合ポリエステル樹脂、油性防菌防黴剤、水溶性溶剤、塩基を十分に混合溶解し、その後水を添加し水分散化し、必要に応じ水溶性溶剤を共沸等により除去することにより、微粒子状樹脂組成物が得られる。

【0069】以上のような転相自己乳化法により得られた微粒子状樹脂組成物は、一般にエマルジョンあるいはコロイド分散と称される状態である。イオン性基は水系媒体中において解離し、水不溶性高分子と水との界面に電気二重層を形成する。この電気二重層の働きにより微粒子間には静電的な反発力が生じ、安定的に分散する。

【0070】本発明の水性インク組成物において、油性防菌防黴剤と水不溶性高分子との比率は重量比で、油性防菌防黴剤／水不溶性高分子が0.01/100～10/100の範囲が好ましく、0.03/100～3/100の範囲がより好ましく、0.1/100～1/100の範囲が特に好ましい。

【0071】上記において、油性防菌防黴剤／水不溶性高分子が0.01/100を下回る場合には、防菌防黴効果が十分に発揮されず、油性防菌防黴剤／水不溶性高分子が10/100を超える場合には、インク系内に防菌防黴剤の結晶粒が成長し、ノズル詰まり、吐出安定性低下などインクジェット性能に悪影響を与えること

がある。

【0072】なお、本発明の水性インク組成物において、化学構造の異なる2種以上の防菌防黴剤を配合することが好ましい。2種以上の配合により、結晶粒成長を防止ないし抑制することができる。

【0073】本発明の水性インク組成物において、該油性防菌防黴剤を含む水不溶性高分子樹脂微粒子の配合量は、インク全体に対して0.5重量%～40重量%の範囲で設定することが好ましい。

【0074】本発明においては、水不溶性色材として、水不溶性染料、ないし疎水性染料にて着色された水不溶性高分子の微粒子を用いることができる。

【0075】ここに水不溶性染料、ないし疎水性染料としては前述した、油性染料、ならびに分散染料、および一部の建浴染料を例示することができる。

【0076】上記水不溶性高分子としては、先に述べた、熱可塑性、熱硬化性の合成高分子、セルロース等の天然高分子、またはその誘導体等、また好ましくはスチレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、エチレン、塩化ビニル、フマル酸、マレイン酸など不飽和二重結合を有する単量体を重合して得られる、いわゆるビニル系、ないしスチレン／アクリル系樹脂、ならびに、共重合ポリエステル樹脂、ウレタン系樹脂を例示することができる。

【0077】ビニル系、ないしスチレン／アクリル系樹脂においては、乳化重合ないし懸濁重合時に、あらかじめ単量体に油性色素を溶解させることにより着色樹脂の微粒子を得ることができる。あるいは、所定の乳化重合、懸濁重合により、樹脂の微粒子を作製した後に分散染色法などで着色することも可能である。

【0078】イオン性基含有ポリエステル樹脂の場合には、ポリエステル樹脂と水溶性有機化合物を混合させる際に、油性色素を同時に混合する事により着色されたポリエステル水分散体を得ることができる。

【0079】また本発明においては、水不溶性色材として、水溶性染料にて着色された水不溶性高分子の微粒子を用いることができる。ここに水溶性染料とはカチオン染料、酸性染料等を意味する。寄り具体的にはアニオン性の官能基を有する高分子微粒子をカチオン染料で染色、ないしはカチオン性の官能基を有する高分子微粒子を酸性染料で染色することによりかかる粒子を得ることができる。カチオン染料としては蛍光を有する染料を用いることもできる。

【0080】本発明の水性インク組成物はインクジェットプリンタだけでなく、筆記用具類にも使用できる。筆記用具としては、フェルトペン、水性ペン、水性ボールペン、ホワイトボード用マーカー、電子黒板用マーカー、ニードルペン、万年筆、等を例示できる。

【0081】

【作用】インクジェット用インクに防菌防黴剤を配合す

ることは、広く行われている。しかしながら、本発明に示す分散型インクに関し、特に好適な防菌防霉剤ないし、その添加形態については知られていない。

【0082】本発明者らは当初、水溶性染料型インクの例に倣い、水溶性の防菌防霉剤の添加を検討してきた。しかしながら、水溶性防菌防霉剤は、先にも述べたように、分散系を不安定化せしめることが明らかになり、得られたインクは本発明者らの意図する所とは大きく外れた製品寿命の短い物であった。

【0083】本発明はかかる状況に鑑み、研究を続けてきた中で、発想を逆転させることにより、水系インクに油性の防菌防霉剤を用いることを発案するに至ったものである。油性防菌防霉剤自体を乳化させて添加する態様は既に知られているところであったが、かかる方法では油性防菌防霉剤の乳化粒子の分散安定性が乏しく、早期に分散破壊が生じ、防菌防霉剤が偏在してしまうことにより、十分な添加効果が得られない。ここに示す高分子樹脂微粒子に含有させて、分散させることにより、色材の分散系に悪影響することなく油性防菌防霉*

ジメチルテレフタレート	93重量部
ジメチルイソフタレート	93重量部
5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル	12重量部
エチレングリコール	70重量部
ネオペンチルグリコール	112重量部
テトラブトキシシタネート	0.1重量部

を仕込み、180～230℃で120分間加熱してエステル交換反応を行った。ついで反応系を240℃まで昇温し、系の圧力1～10 (mmHg) として60分間反応を続けた結果、表1. に示すポリエステル樹脂 (A1) を得た。なお表中、組成はNMR分析により求めた。SO₃Na基量は蛍光X線分析によるS元素の定量※

表1. ポリエステル樹脂

組成・特性値		共重合ポリエステル樹脂					
		A1	A2	A3	A4	A5	A6
多価カルボン酸	[mol%]	48	40	50			
テレフタル酸		48	40	47			
イソフタル酸							100
オルソフタル酸			15				
セバシン酸					95	90	
シクロヘキサジカルボン酸					5		
6-Naスルホイソフタル酸		4	5	3			
トリメリット酸						10	
多価アルコール	[mol%]	50	50	70		20	
エチレングリコール		50					
ネオペンチルグリコール					100		
プロピレングリコール			50				
シクロヘキサジメタノール				30		80	
トリシクロデカンジメタノール							100
BPA-EO							
ガラス転移温度	[℃]	65	45	72	56	54	61
SO ₃ Na基量	[meq./kg]	180	200	100	140	0	0
酸価	[meq./kg]	5	6	7	6	520	150

BPO-EO:ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物

【0089】温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中★ ★に、

シクロヘキサジカルボン酸	154重量部、
エチレングリコール	30重量部、
トリシクロデカンジメタノール	158重量部、

* 剤をインク系内に共存させることが可能となるのである。

【0084】驚くべきことは、かかる油性防菌防霉剤が水系媒体中に発生するはずの菌ないし霉の発生を抑制する事である。この事実は、菌ないし霉が発生する際に、分散粒子を——例えるならば——足場のように利用しており、その足場に防菌効果を与えることにより、系全体に防菌防霉効果を発現せしめることを示唆するものである。

【0085】かくして、本発明の水性インクを用いることにより、普通紙、ないし再生紙といった紙質に劣る記録紙においても極めて高印刷品位を実現し、さらに保存安定性に優れるインクジェット記録システムを構築することが可能となる。

【0086】

【実施例】以下に本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0087】[ポリエステル樹脂の重合] 温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

※結果より換算した。酸価はKOHによる滴定により求め、meq./kgに換算した。以下、仕込みの単量体を変え、同様に操作し、表1. に示すポリエステル樹脂 (A2) ～ (A4) を得た。

【0088】

【表1】

テトラブトキシチタネート

を仕込み 150～220℃で 180 分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて 30 分後に 10 mmHg とし、60 分間反応を続けた。その後オートクレーブ中を窒素ガスで置換し、大気圧とした。温度を 200℃に保ち無*

ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物

(BPA-EO、平均分子量 400)

無水フタル酸

を仕込み、反応系内に窒素ガスを導入し不活性雰囲気中に保ち、0.05 重量部のジブチル錫オキサイドを加え 200℃にて反応させ、表 1. に示すポリエステル樹脂 (A6) を得た。

【0091】〔抗菌防霉剤含有水分散体の作製 (1)〕
温度計、攪拌機を供えたフラスコに、得られたポリエステル樹脂 (A1) 99 重量部、メチルエチルケトン 80 重量部、テトラヒドロフランを 40 重量部、下記化合物 7 を 1 重量部仕込み、還流させながら沸点にて混合溶解した。次いで、別途用意しておいた 70℃の温水 250 重量部を、激しい攪拌下に緩やかに添加し、転相自己乳化させた後、留分温度が 100℃に達するまで蒸留してメチルエチルケトン、テトラヒドロフランを除き、室温まで冷却、不揮発分濃度を確認し脱イオン水を所定量※

表 2. 抗菌防霉剤含有ポリエステル水分散体

水分散体	ポリエステル樹脂	抗菌防霉剤	配合量 [%]	粘度 [mPa·s]	粒子径 [nm]
B1	A1	(化7)	1	2.5	72
B2	A2	(化7)	1	2.4	68
B3	A3	(化7)	1	3.8	88
B4	A4	(化7)	1	4.0	64
B5	A5	(化7)	1	4.1	54
B6	A5	(化2)	1	5.5	45
B7	A5	(化3)	1	3.2	62
B8	A5	(化4)	1	5.4	38
B9	A5	(化5)	1	1.8	98
B10	A5	(化6)	1	2.3	102
B11	A6	(化7)	1	2.8	89
B12	A5	(化7)	0.1	4.1	48
B13	A5	(化7)	2	4.1	56
B14	A5	(化7)	5	4.1	53

【0094】以下、ポリエステル樹脂 (A2)～(A4) を用い、表 2. に示す水分散体 (B2)～(B4) を得た。なお表中、粘度は B 型粘度計、粒子径は LB-500 動的光散乱式粒度分布計 [堀場製作所] にて測定した値である。

【0095】〔抗菌防霉剤含有水分散体の作製 (2)〕
温度計、攪拌機を供えたフラスコにポリエステル樹脂 (A5) 99 重量部、メチルエチルケトン 80 重量部、テトラヒドロフランを 40 重量部、化合物 7 0.2 重量部を仕込み、還流させながら沸点にて混合溶解した。次いで、トリエタノールアミン 7.85 重量部を添加し、5 分間攪拌したのち別途用意しておいた 70℃の温水 250 重量部を、激しい攪拌下に緩やかに添加し、転相自己乳化させた後、留分温度が 100℃に達するまで蒸留してメチルエチルケトン、テトラヒドロフランを

0.1 重量部

* 水トリメリット酸 19 重量部を加え、60 分間反応を行い、表 1. に示す共重合ポリエステル樹脂 (A5) を得た。

【0090】温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

200 重量部、

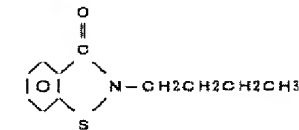
180 重量部、

10※加えて濃度調整し、不揮発分 30 重量%の共重合ポリエステル樹脂の水分散体 (B1) を得た (表 2)。なお、不揮発分は、水分散体を 120℃のドライオーブンにて乾燥させた前後の質量比より求めた。

【0092】

【化7】

(化合物 7)



【0093】

【表 2】

除き、室温まで冷却、不揮発分濃度を確認し脱イオン水を所定量加えて濃度調整し、不揮発分 30 重量%の着色された共重合ポリエステル樹脂の水分散体 (B5) を得た。

40 【0096】以下、抗菌防霉剤を前記化合物 2 (R: n-C8H17)、前記化合物 3～前記化合物 6 に替えて同様に操作し、抗菌防霉剤含有共重合ポリエステル樹脂の水分散体 (B6)～(B10) (B12)～(B14) を得た。

【0097】〔抗菌防霉剤含有水分散体の作製 (3)〕
温度計、攪拌機を供えたフラスコにポリエステル樹脂 (A6) 99 重量部、メチルエチルケトン 60 重量部、テトラヒドロフランを 30 重量部、前記化合物 7 を 0.5 重量部仕込み、還流させながら沸点にて混合溶解した。次いで、トリエタノールアミン 2.36 重量部を

添加し、5分間攪拌した後、別途用意しておいた70℃の温水250重量部を、激しい攪拌下に緩やかに添加し、転相自己乳化させた後、留分温度が100℃に達するまで蒸留してメチルエチルケトン、テトラヒドロフラ*

〔顔料濃縮分散液の製造〕

顔料 C.I.ピグメントイエロー17 20重量部、
ネオブレックスNo. 6〔花王株式会社製〕 3重量部、
エマルゲン913 〔花王株式会社製〕 2重量部、
脱イオン水 75重量部、

をペイントコンディショナーにて分散し、90mmφの1μmのメンブランフィルターにて濾過、続いて90mmφの0.45μmのメンブランフィルターにて濾過し顔料濃縮分散液(PY)を得た。ここに、ネオブレックスNo. 6はアニオン系界面活性剤、エマルゲン913はノニオン系界面活性剤であり、配合量は固形分換算値である。

【0099】以下、顔料をC.I.ピグメントレッド12 ※

顔料濃縮分散液(PY) 15.0 重量部、
防菌防黴剤含有一無着色—水分散体(B1) 3.0 重量部、
トリエタノールアミン 0.1 重量部、
グリセリン 9.9 重量部、
ペレックスOTP〔花王株式会社製〕 0.5 重量部、
EDTAのナトリウム塩 0.03重量部、
脱イオン水 71.47重量部、

なる原料と配合した後、1μmのメンブランフィルターにて濾過、続いて0.45μmのメンブランフィルターにて濾過し、水性インクジェット記録インク(PY1)を作製した。ここに「ペレックスOTP」はアニオン性界面活性剤(固形分70%)、EDTAはエチレンジアミンテトラアセティックアシドである。

【0101】以下同様に顔料濃縮分散液と防菌防黴剤含

※ンを除き、室温まで冷却、不揮発分濃度を確認し脱イオン水を所定量加えて濃度調整し、不揮発分30重量%の共重合ポリエステル樹脂の水分散体(B11)を得た。
【0098】

※2、C.I.ピグメントブルー15:1、カーボンブラック・プリンテックス150T〔デグサ社製〕に変え、顔料濃縮分散液(PM)(PC)(PK)を得た。
【0100】(実施例1~44)

〔水性顔料インクの製造(1)〕得られた顔料濃縮分散液、および、先に調整した防菌防黴剤含有水分散体を用い、

有—無着色—水分散体を替え、表3及び表4に示す水性インクジェット記録インクを得た。得られた水性インクジェット記録インクについて以下に示す評価を行った。結果を表3及び4に示す。

【0102】

30 【表3】

表3. 水性インク、および評価結果

実施例 ／比較例	水性インク	顔料分散液	防曇剤含有	固形分含有	水性防曇剤	固形分含有	印刷品位		防かび効果						保存安定性
			水分散体	[wt%]		[wt%]	フェザー	ドット太り	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	異常発生(内容)	
実施例1	PY1	PY	B1	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例2	PM1	PM	B1	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例3	PC1	PC	B1	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例4	PK1	PK	B1	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例5	PY2	PY	B2	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例6	PM2	PM	B2	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例7	PC2	PC	B2	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例8	PK2	PK	B2	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例9	PY3	PY	B3	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例10	PM3	PM	B3	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例11	PC3	PC	B3	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例12	PK3	PK	B3	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例13	PY4	PY	B4	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例14	PM4	PM	B4	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例15	PC4	PC	B4	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例16	PK4	PK	B4	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例17	PY5	PY	B5	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例18	PM5	PM	B5	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例19	PC5	PC	B5	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例20	PK5	PK	B5	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例21	PY6	PY	B6	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例22	PM6	PM	B6	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例23	PC6	PC	B6	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例24	PK6	PK	B6	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例25	PY7	PY	B7	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例26	PM7	PM	B7	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例27	PC7	PC	B7	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例28	PK7	PK	B7	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例29	PY8	PY	B8	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例30	PM8	PM	B8	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例31	PC8	PC	B8	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無
実施例32	PK8	PK	B8	3.0	—	—	○	△	○	○	○	○	○	○	無

水性防曇剤1 1,2-ベンズインチアゾリン-3-オン
 水性防曇剤2 4-クロル-3-メチルフェノール
 水性防曇剤3 4-クロル-2-メチルフェノール
 水性防曇剤4 デヒドロ酢酸ナトリウム
 水性防曇剤6 2-ピリジンチオール-1-オキシイダナトリウム

菌1: *Aspergillus niger*,
 菌2: *Aureobasidium pullulans*,
 菌3: *Chaetomium globosum*,
 菌4: *Cladosporium cladosporioides*,
 菌5: *Penicillium notatum*

【0103】

* * 【表4】

表4. 水性インク、および評価結果

実施例 /比較例	水性インク	顔料分散液	防曇剤含有 水分散体	固形分含有 [wt%]	水性防曇剤 固形分含有 [wt%]	印刷品位		防かび効果					保存安定性
						フェザー	ドット太り	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	異常発生(内容)
実施例33	PY9	PY	B9	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例34	PM9	PM	B9	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例35	PC9	PC	B9	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例36	PK9	PK	B9	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例37	PY10	PY	B10	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例38	PM10	PM	B10	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例39	PC10	PC	B10	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例40	PK10	PK	B10	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例41	PY11	PY	B11	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例42	PM11	PM	B11	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例43	PC11	PC	B11	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例44	PK11	PK	B11	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
比較例1	PY12	PY	—	—	—	○	△	×	×	×	×	×	有(顔料の沈降)
比較例2	PM12	PM	—	—	—	○	△	×	×	×	×	×	有(顔料の沈降)
比較例3	PC12	PC	—	—	—	○	△	×	×	×	×	×	有(顔料の沈降)
比較例4	PK12	PK	—	—	—	○	△	×	×	×	×	×	有(顔料の沈降)
比較例5	PY13	PY	—	—	水性防曇剤1 0.5	△	△	○	○	○	○	○	有(顔料の沈降)
比較例6	PM13	PM	—	—	水性防曇剤1 0.5	△	△	○	○	○	○	○	有(顔料の沈降)
比較例7	PC13	PC	—	—	水性防曇剤1 0.5	△	△	○	○	○	○	○	有(顔料の沈降)
比較例8	PK13	PK	—	—	水性防曇剤1 0.5	△	△	○	○	○	○	○	有(顔料の沈降)
比較例9	PK14	PK	—	—	水性防曇剤2 0.5	×	×	○	○	○	○	○	有(顔料の沈降)
比較例10	PK15	PK	—	—	水性防曇剤3 0.5	×	×	○	○	○	○	○	有(顔料の沈降)
比較例11	PK16	PK	—	—	水性防曇剤4 0.5	×	×	○	○	○	○	○	有(顔料の沈降)
比較例12	PK17	PK	—	—	水性防曇剤5 0.5	×	×	○	○	○	○	○	有(顔料の沈降)
比較例13	PK18	PK	—	—	水性防曇剤6 0.5	×	×	○	○	○	○	○	有(顔料の沈降)
実施例45	PK19	S801	B5	5.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例46	PK20	S801	B6	1.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例47	PK21	S801	B6	10.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例48	PK22	S801	B12	2.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例49	PK23	S801	B13	2.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例50	PK24	S801	B14	2.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例51	PK25	S801	B12	7.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例52	PK26	S801	B13	7.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例53	PK27	S801	B14	7.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無
実施例54	PK28	K1	B1	3.0	—	○	○	○	○	○	○	○	無

水性防曇剤1 1,2-ベンズインチアゾリン-3-オン
 水性防曇剤2 4-クロル-3-メチルフェノール
 水性防曇剤3 4-クロル-2-メチルフェノール
 水性防曇剤4 デヒドロ酢酸ナトリウム
 水性防曇剤5 2-ピリジンチオール-1-オキシイダナトリウム
 水性防曇剤6 ソルビン酸ナトリウム

菌1: *Aspergillus niger*,
 菌2: *Aureobasidium pullulans*,
 菌3: *Chaetomium globosum*,
 菌4: *Cladosporium cladosporioides*,
 菌5: *Penicillium notatum*

【0104】 [印刷品位の評価] インクジェットプリンター (SHARP社製IO-735X) に水性インク組成物を充填し、インクジェット用として加工されていない普通紙 (NBSリコー社製MY RECYCLE PAPER) に1ドット幅のラインを印刷し、印字した際のフェザーの出現頻度、ドットの太り幅より印字品位を評

価した。ここには「フェザー」は記録紙の紙繊維に沿って走るヒゲ状の画像ノイズの事である。またドット太り幅は、印字ヘッドDPI値より与えられる1ドットラインの理論幅に対する実際に印字されたラインの太さの比率をいう。本実施例で使用したプリンターは180DPIにつき、理論ライン幅は

25400 μ m/180DPI=141 μ m幅である。

フェザー判定基準：

1ドット幅印字ライン 1cmあたり 3本以下 ◎

4～8本 ○

9～20本 △

21本以上 ×

ライン太り判定基準

実記録ライン幅/理論ライン幅= 1.2未満 ◎

1.2～1.4 ○

1.4～1.6 △

1.6以上 ×

結果を表3及び表4に示す。

【0105】〔抗菌防黴効果の評価〕上記の方法で得た水性インク組成物100重量部に対して、ポリペプトン5重量部及びグルコース5重量部を添加した。このサンプル(20ml)に、1週間に1度、繰り返して、下記の菌孢子懸濁液を接種(最終孢子濃度：約 1.0×10^6 個/ml)し、1ヶ月間静置培養した後、菌の生育の程度(防カビ効果)を以下の基準で判定した。

○：菌が生育しない。

×：菌の生育が見られる。

供試菌には、

*

(比較例1～4)

顔料濃縮分散液(PY)

トリエタノールアミン

グリセリン

ペレックスOTP [花王株式会社製]

EDTAのナトリウム塩

脱イオン水

なる原料と配合した後、1 μ mのメンブランフィルターにて濾過、続いて0.45 μ mのメンブランフィルターにて濾過し、水性インクジェット記録インク(PY12)を作製した。以下同様に顔料濃縮分散液を替え、表4に示す水性インクジェット記録インク(PM12) ※

(比較例5～13)

顔料濃縮分散液(PY)

トリエタノールアミン

グリセリン

ペレックスOTP [花王株式会社製]

EDTAのナトリウム塩

水性防黴剤1

脱イオン水

なる原料と配合した後、1 μ mのメンブランフィルターにて濾過、続いて0.45 μ mのメンブランフィルターにて濾過し、水性インクジェット記録インク(PY13)を作製した。以下同様に顔料濃縮分散液、水性防黴剤を替え、表4に示す水性インクジェット記録インクを得た。得られた水性インクジェット記録インクを実施例と同様に評価した、結果を表4に示す。

*菌1: *Aspergillus niger*、
菌2: *Aureobasidium pullulans*、

菌3: *Chaetomium globosum*、

菌4: *Cladosporium cladosporioides*、

菌5: *Penicillium notatum*

を使用した。結果を表3及び表4に示す。

10 【0106】〔インク組成物の保存安定性評価〕50mlガラス容器にインク組成物30mlを入れ、密栓して65℃の環境下に4週間保存し、保存前後の異常の有無にて判定した。なお観察した項目は、
粒子径 LB-500動的分散式粒度分布計 [堀場製作所]

粘度、 B型粘度計 [東京計器]

表面張力 表面張力計 [島津製作所]

pH pHメータ [堀場製作所]

浮遊異物の有無 目視判定

沈降異物の有無 目視判定

20 その他 目視判定

である。結果を表3及び表4に示す。

【0107】

15.0 重量部、

0.1 重量部、

9.9 重量部、

0.5 重量部、

0.03重量部、

74.47重量部

※(PC12)(PK12)を得た。得られた水性インクジェット記録インクを実施例と同様に評価した、結果を表4に示す。

【0108】

15.0 重量部、

0.1 重量部、

9.9 重量部、

0.5 重量部、

0.03重量部、

0.5 重量部、

73.97重量部、

【0109】ここに、

水性防黴剤1 1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

水性防黴剤2 4-クロル-3-メチルフェノール

水性防黴剤3 4-クロル-2-メチルフェノール

水性防黴剤4 デヒドロ酢酸ナトリウム

50 水性防黴剤5 2-ピリジンチオール-1-オキサイ

ドナトリウム

*である。

水性防黴剤6

ソルビン酸ナトリウム

* 【0110】

(実施例45~53)

マイクロジェットS801【オリエント化学】 5.0 重量部

防菌防黴剤含有水分散体(B5) 5.0 重量部、

グリセリン 4.5 重量部、

トリエタノールアミン 0.5 重量部

脱イオン水 85.0 重量部、

なる配合で水性インクジェット記録液を調整し、以下同様に評価した。結果を表3及び表4に示す。ここにマイクロジェットS801はカーボンブラックの分散体であり、配合量は固形分換算値である。以下同様に防黴剤含有ポリエステル水分散体を替え、表3及び表4に示す水性インクジェット記録インクを得た。得られた水性インクジェット記録インクを実施例と同様に評価した、結果を表3及び表4に示す。

【0111】(実施例54) 温度計、攪拌機を供えたフラスコに、得られたポリエステル樹脂(A1) 100重量部、メチルエチルケトン80重量部、テトラヒドロフランを40重量部、油性染料C. I. Solvent※20

黒色ポリエステル水分散体(K1) 20.0 重量部

防菌防黴剤含有水分散体(B1) 3.0 重量部、

グリセリン 4.5 重量部、

トリエタノールアミン 0.5 重量部

脱イオン水 82.0 重量部、

なる配合で水性インクジェット記録液を調整し、以下同様に評価した。結果を表3及び表4に示す。ここに配合量は固形分換算値である。

【0112】(実施例55)

〔定着用共重合ポリエステル樹脂粒子の作製〕温度計、攪拌機を供えたフラスコにポリエステル樹脂(A6) 99重量部、メチルエチルケトン60重量部、テトラヒドロフランを30重量部、を仕込み、還流させながら沸点にて混合溶解した。次いで、トリエチルアミン2.0重量部を添加し、5分間攪拌した後、別途用意してお★

顔料濃縮分散液(PY) 15.0 重量部、

防菌防黴剤含有一無着色—水分散体(B1) 3.0 重量部、

定着用共重合ポリエステル樹脂(B15) 5.0 重量部、

トリエタノールアミン 0.1 重量部、

グリセリン 9.9 重量部、

ペレックスOTP【花王株式会社製】 0.5 重量部、

EDTAのナトリウム塩 0.03重量部、

脱イオン水 66.47重量部、

なお、配合量は不揮発分換算である。

【0114】〔評価〕得られたインクをインクジェットプリンター(SHARP社製IO-735X)に仕込み、綿100%のシャツ用生地5cm×5cmのベタ画像をプリントし、ドライオープンにて100℃20分間加熱定着した。得られたプリント物を

(1)無処理、(2)流水洗浄10分間、(3)市販の全自動洗 50

※ Black 3 (オイルブラック860【オリエント化学製】30重量部を仕込み、還流させながら沸点にて混合溶解した。次いで、別途用意しておいた70℃の温水250重量部を、激しい攪拌下に緩やかに添加し、転相自己乳化させた後、留分温度が100℃に達するまで蒸留してメチルエチルケトン、テトラヒドロフランを除き、室温まで冷却、不揮発分濃度を確認し脱イオン水を所定量加えて濃度調整し、不揮発分30重量%の黒色共重合ポリエステル樹脂の水分散体(K1)を得た。なお、不揮発分は、水分散体を120℃のドライオープンにて乾燥させた前後の質量比より求めた。

★いた70℃の温水250重量部を、激しい攪拌下に緩やかに添加し、転相自己乳化させた後、留分温度が100℃に達するまで蒸留してメチルエチルケトン、テトラヒドロフランを除き、室温まで冷却、不揮発分濃度を確認し脱イオン水を所定量加えて濃度調整し、不揮発分30重量%の定着用共重合ポリエステル樹脂の水分散体(B15)を得た。

【0113】〔耐水性水性顔料インクの製造〕下記に示す材料を実施例1と同様に配合操作し、耐水性水性顔料インクを作成した。

15.0 重量部、

3.0 重量部、

5.0 重量部、

0.1 重量部、

9.9 重量部、

0.5 重量部、

0.03重量部、

66.47重量部、

濯機、および洗剤にて洗濯

洗濯—脱水—すすぎ—脱水(総時間54分)

の3条件で処理した後、プリント部に菌1:Aspergillus nigerの菌孢子懸濁液を接種(最終孢子濃度:約10E+6 個/ml)し、1ヶ月間静置して菌の生育を観察した。結果、いずれの試料においてもプリント部には菌の生育は見られなかった。

【0115】（比較例14）下記に示す材料を実施例1 * た。

と同様に配合操作し、耐水性水性顔料インクを作成し *

顔料濃縮分散液（PY）	15.0	重量部、
トリエタノールアミン	0.1	重量部、
定着用共重合ポリエステル樹脂（B15）	5.0	重量部、
グリセリン	9.9	重量部、
ペレックスOTP〔花王株式会社製〕	0.5	重量部、
EDTAのナトリウム塩	0.03	重量部、
水性防黴剤1	0.5	重量部、
脱イオン水	68.97	重量部、

なお、配合量は不揮発分換算である。得られたインクをインクジェットプリンター（SHARP社製IO-735X）に仕込み、以下、実施例55と同様に試料を作製し評価した。

結果、(1)無処理、の試料においては菌の生育は見られなかったが、(2)流水洗浄、(3)全自動洗濯機にて洗濯、の試料においては菌の発生が確認された。

【0116】

【発明の効果】以上、分散型インクにおいては、従来の水性防菌防黴剤を添加する方法よりも、本発明に示す形態において油溶性の防菌防黴剤を添加することにより、インクの保存安定性を損なうことなく優れた防菌防黴効果を発揮しうることがここに示された。